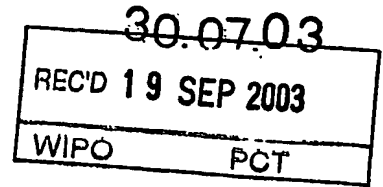


Rec'd PCT/PTO

27 DEC 2004 #2
PCT/JP03/08052

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月20日

出願番号
Application Number: 特願2002-335912
[ST. 10/C]: [JP2002-335912]

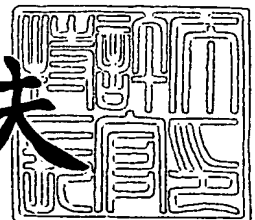
出願人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 230N02136
【提出日】 平成14年11月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G01N 27/12
F02M 27/02
B01J 23/00
B01J 23/10
B01J 38/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ
ー内

【氏名】 伊豆 典哉

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ
ー内

【氏名】 申 ウソク

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番
地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センタ
ー内

【氏名】 村山 宣光

【特許出願人】

【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
【代表者】 吉川 弘之
【連絡先】 部署名 独立行政法人産業技術総合研究所 産学官連携
部門中部産学官連携センター 担当者 中田正人 電
話番号 0 5 2 - 7 3 6 - 7 0 6 5

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-199022
【出願日】 平成14年 7月 8日

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 抵抗型酸素センサとそれを使った酸素センサ装置及び空燃比制御システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物半導体からなる酸素ガス検出部分と基板を構成要素として含む抵抗型酸素センサであって、酸化物半導体が、セリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物であり、かつ、セリウムイオンとジルコニウムイオンの物質量の和に対するジルコニウムイオンの物質量の割合が 0.5～40mol%であることを特徴とする抵抗型酸素センサ。

【請求項 2】 セリウムイオンとジルコニウムイオンの物質量の和に対するジルコニウムイオンの物質量の割合が 5～40mol%であることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗型酸素センサ。

【請求項 3】 800℃における抵抗率が $20\Omega\text{m}$ 以下であり、かつ、600℃から 900℃において抵抗率 ρ が酸素分圧 P の $1/n$ 乗に比例するという関係式 $\rho \propto P^{1/n}$ における n が、4 から 5.5 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の抵抗型酸素センサ。

【請求項 4】 酸化物半導体からなる酸素ガス検出部分が多孔質な厚膜であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の抵抗型酸素センサ。

【請求項 5】 酸素ガス検出部分と電気回路的に直列に接続された、出力の温度依存性を抑えるための温度補償部分を有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の抵抗型酸素センサ。

【請求項 6】 抵抗型酸素センサの温度を制御するためのヒータを有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載の抵抗型酸素センサ。

【請求項 7】 請求項 1 から 6 のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを構成要素として含むことを特徴とする酸素センサ装置。

【請求項 8】 一定電圧を負荷できる器具と電圧を測定できる器具を有する請求項 7 に記載の酸素センサ装置。

【請求項 9】 請求項 1 から 6 のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを構成要素として含むことを特徴とする燃焼機関の空燃比を制御するための空燃比フィ

ードバック制御システム。

【請求項 10】 燃焼機関が、自動車用燃焼機関である請求項 9 に記載の空燃比フィードバック制御システム。

【請求項 11】 請求項 1 から 6 のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを含むことを特徴とする自動車等排ガス触媒劣化検知システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、応答速度を著しく改善した抵抗型酸素センサに関するものであり、更に詳しくは、雰囲気ガスの酸素分圧に応じて抵抗率が変化する酸化物半導体からなるガス検出部分を有している酸素センサであって、センサの応答時間を顕著に短縮することを実現化した新規抵抗型酸素センサに関するものである。

本発明は、例えば、排ガスの浄化率向上や燃費向上のための、主に自動車等の排ガスの空燃比を制御するための空燃比フィードバック制御システム等に使用される酸素分圧を測定する酸素センサを提供するものとして有用である。

【0002】

【従来の技術】

これまで、自動車用の酸素センサとして、例えば、主として、固体電解質のものが用いられてきた（特許文献 1）。このタイプのセンサは、基準極と測定極の酸素分圧の違いを起電力として測定するものであり、必ず基準極が必要であるため、構造が複雑であり、小型化が困難であるという問題点があった。この問題点を克服するために、例えば、基準極を必要としない抵抗型酸素センサが開発されている（特許文献 2）。この抵抗型酸素センサの測定原理を簡単に説明すると、まず、雰囲気の酸素分圧が変化したときに、酸化物半導体の酸素空孔濃度が変化する。酸化物半導体の抵抗率あるいは電気伝導度は、酸素空孔濃度と 1 対 1 の対応関係があり、酸素空孔濃度の変化に伴い、酸化物半導体の抵抗率が変化する。その抵抗率を測定することにより、雰囲気の酸素分圧を知ることができる。

【0003】

抵抗型酸素センサは、酸素分圧が変化したときの出力の応答性に劣るという問

題点があった（特許文献3）。また、抵抗型酸素センサの酸化物半導体として酸化チタニウムが使われてきたが、この材料は耐久性や安定性に劣るという問題点があった。これらの問題点を克服するために、本発明者らは、酸化物半導体として酸化セリウムを用いた抵抗型酸素センサの研究開発を行ってきた。酸化セリウムは腐食ガス中において耐久性があることが知られている（非特許文献1）。酸化セリウムを用いた抵抗型酸素センサにおいて酸化セリウムの粒径を200nmまで小さくすることにより、応答性が改善された（特許文献4）。

【0004】

しかしながら、このセンサでも応答速度は十分速いとは言えず、更に、応答速度を改善する必要があった。また、このセンサは、酸化物半導体である酸化セリウムの電気伝導度が小さい、すなわち、抵抗率が大きいという問題点や、センサの作動温度が低くなるにつれ、電気伝導度（出力）の酸素分圧依存性が小さくなるという問題点もあり、これらを改善する必要もあった。

【0005】

また、セリウムイオンとジルコニウムイオンの物質量の和に対するジルコニウムイオンの物質量の割合（以下、ジルコニウムイオン濃度と記載する）が80mol%以上であるセリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物を使った酸素センサが報告されている（非特許文献2）。しかし、このセンサは、その検出原理としては基準極と測定極の酸素分圧の違いを起電力として測定する酸素濃淡電池を使ったものであり、抵抗型酸素センサではない。

【0006】

【特許文献1】

特開昭55-137334号公報

【特許文献2】

特開昭62-174644号公報

【特許文献3】

特開平07-63719号公報

【特許文献4】

特願2002-240360号

【非特許文献1】

E. B. Varhegyi et al., Sensors and Actuator B, 18-19 (1994) 569

【非特許文献2】

Guo-Long Tanら、Thin Solid Films 330 (1998) 59-61

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術における諸問題を解決し、主に、センサの応答速度を大きく改善することを目標として鋭意研究を進める過程で、酸素ガス検出部分が酸化物半導体からなる抵抗型酸素センサにおいて、酸化物半導体としてセリウムイオンと特定濃度のジルコニウムイオンを含む酸化物を使用することにより所期の目的を達成し得ることを見出し、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。

本発明は、酸素ガス検出部分が酸化セリウムだけからなる抵抗型酸素センサよりも、酸素分圧変化に対する出力の応答時間が短い、セリウムイオンが主成分である酸化物を使った酸素ガス検出部分を有する抵抗型酸素センサを提供することを目的とするものである。更に、本発明は、燃焼機関の燃焼効率最適化のための空燃比フィードバック制御システムに使われる酸素センサ装置を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 酸化物半導体からなる酸素ガス検出部分と基板を構成要素として含む抵抗型酸素センサであって、酸化物半導体が、セリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物であり、かつ、セリウムイオンとジルコニウムイオンの物質量の和に対するジルコニウムイオンの物質量の割合が0.5～40mol%であることを特徴とする抵抗型酸素センサ。

(2) セリウムイオンとジルコニウムイオンの物質量の和に対するジルコニウム

イオンの物質量の割合が5～40mol%であることを特徴とする前記(1)に記載の抵抗型酸素センサ。

(3) 800℃における抵抗率が $20\Omega\text{m}$ 以下であり、かつ、600℃から900℃において抵抗率 ρ が酸素分圧 P の $1/n$ 乗に比例するという関係式 $\rho \propto P^{1/n}$ における n が、4から5.5であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の抵抗型酸素センサ。

(4) 酸化物半導体からなる酸素ガス検出部分が多孔質な厚膜であることを特徴とする前記(1)から(3)のいずれかに記載の抵抗型酸素センサ。

(5) 酸素ガス検出部分と電気回路的に直列に接続された、出力の温度依存性を抑えるための温度補償部分を有する前記(1)から(4)のいずれかに記載の抵抗型酸素センサ。

(6) 抵抗型酸素センサの温度を制御するためのヒータを有する前記(1)から(5)のいずれかに記載の抵抗型酸素センサ。

(7) 前記(1)から(6)のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを構成要素として含むことを特徴とする酸素センサ装置。

(8) 一定電圧を負荷できる器具と電圧を測定できる器具を有する前記(7)に記載の酸素センサ装置。

(9) 前記(1)から(6)のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを構成要素として含むことを特徴とする燃焼機関の空燃比を制御するための空燃比フィードバック制御システム。

(10) 燃焼機関が、自動車用燃焼機関である前記(9)に記載の空燃比フィードバック制御システム。

(11) 前記(1)から(6)のいずれかに記載の抵抗型酸素センサを含むことを特徴とする自動車等排ガス触媒劣化検知システム。

【0009】

【発明の実施の形態】

次に、本発明について、更に詳細に説明する。

本発明の抵抗型酸素センサは、酸素ガス検出部分が酸化物半導体からなる抵抗型酸素センサにおいて、酸化物半導体が、セリウムイオンとジルコニウムイオン

を含む酸化物であり、ジルコニウムイオン濃度が0.5～40mol%、好ましくは5～40mol%であることを特徴とするものである。図1に、本発明の抵抗型酸素センサの構造の一例を示す。酸化物半導体からなるガス検出部分3と出力の温度依存性を抑えるための温度補償部分4が基板1上に配置され、更に、ガス検出部分と温度補償部分に電気を流すために電極2が配置される。ただし、本発明の抵抗型酸素センサの構造は、図1のものに限定されるものではなく、使用目的に応じて任意に設計することができる。

【0010】

酸素ガス検出部分の形態としては、好適には、厚膜あるいは薄膜などが例示されるが、これらに限定されるものではない。酸素ガス検出部分の作製方法は特に限定されるものではないが、例えば、厚膜を作製する場合は、スクリーン印刷法などにより製膜する方法が例示される。更に、これを簡単に説明すると、セリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物の粉末をあらかじめ作製する。粉末の作製方法は、沈殿法、噴霧熱分解法が例示される。また、酸化セリウムと酸化ジルコニウムを混合し、1400から1700℃の高温で固相焼結させ、それを粉砕する方法も例示される。得られた粉末をビヒクルなどの有機溶媒と混合しペーストを作製する。その後、作製したペーストを基板にスクリーン印刷する。印刷されたものを400～600℃で仮焼し、1050℃から1200℃で焼成し、厚膜を得る。薄膜を作製する場合は、MOCVD法、スパッタ法、スピニング法などにより製膜する方法が例示される。また、酸素ガス検出部分を作製するための原料については特に限定されず、作製後の酸素ガス検出部分がセリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物であればよい。酸化物半導体からなる酸素ガス検出部分は、厚膜の場合、多孔質体、すなわち、非緻密体であることが好ましい。

【0011】

本発明のセンサでは、酸素ガス検出部分の抵抗率を測定するために電極が必要であり、電極として、Pt、Pdなどの貴金属が例示されるが、これらに限定されるものではない。また、電極の作製方法も限定されない。

【0012】

抵抗型酸素センサの温度を制御するためのヒータを有するヒータ付の抵抗型酸素センサの場合は、例えば、基板にセラミックヒータなどを取り付ける。ただし、ヒータの取り付け位置、ヒータの形状、ヒータの特性については特に限定するものではない。これにより、排ガスの温度が低い場合でも、600～1000℃の任意の温度にセンサを暖めることが可能である。

【0013】

本発明の酸素センサ装置は、本発明の抵抗型酸素センサと電気回路部とセンサ出力などの表示部とを基本的構成要素とし、温度補償部分、ヒータ、一定電圧を負荷できる器具、電圧を測定できる器具を付加して、任意に設計することができる。この装置の電気回路の一例を図2に示す。この図では、ヒータ部分の回路は省略してある。点線で囲んだ部分が抵抗型酸素センサである。酸素ガス検出部分と出力の温度依存性を抑えるための温度補償部分を電気回路的に直列に接続し、一定電圧を負荷し、ガス検出部分の電位差をセンサ出力として読み取る。

【0014】

本発明では、燃焼機関の空燃比を制御するための空燃比フィードバック制御システムが提供される。ここで、空燃比とは空気と燃料の比であり、酸素分圧と空燃比とは1対1の関係が成り立つ。本発明において、燃焼機関の燃焼効率最適化のための空燃比フィードバック制御システムは、例えば、本発明の抵抗型酸素センサと、燃焼機関に流入する空気の流量を測定する流量計と、燃焼機関内に入れる燃料を制御する燃料制御器と、酸素センサや流量計からの信号を受け取り、計算を行い、燃料制御器に出力信号を送る電子制御ユニットとを基本的構成要素として任意に設計することができる。

【0015】

本発明の空燃比フィードバック制御システムは、適宜の燃焼機関に適用することが可能であり、例えば、自動車用空燃比フィードバック制御システムは、例えば、本発明の抵抗型酸素センサと、エンジンに流入する空気の流量を測定する流量計と、エンジンに燃料を入れる燃料噴射器と、酸素センサや流量計からの信号を受け取り、計算を行い、燃料噴射器の燃料噴射量を制御するコントロール回路とを基本的構成要素として任意に設計することができる。

【0016】

本発明において、自動車等排ガス触媒劣化検知システムは、例えば、本発明の抵抗型酸素センサと、酸素センサからの信号を読み取り計算し触媒が劣化したかどうかを判断する電子制御ユニットと、電子制御ユニットからの信号を受けとり、触媒が劣化したかどうかを示す表示部とを基本的構成要素として任意に設計することができる。この自動車等排ガス触媒劣化検知システムは、自動車及び触媒が使われている燃焼機関等に広く適用することが可能である。

【0017】

本発明では、酸化物半導体である酸化セリウムからなるガス検出部分にジルコニウムイオンを添加することにより、酸素ガス検出部分の表面における表面反応が活性化したため、及び／又は、酸素空孔の拡散係数が大きくなったため、応答性が大きく改善できたものと考えられる。また、ジルコニウムイオン濃度が20mol%まではジルコニウムイオンを添加することにつれ、電子導電率が増加し、酸素ガス検出部分の抵抗率が減少する。酸化セリウムでは、電子はセリウムイオン上をホッピングしながら動いていると考えられているが、これに、ジルコニウムイオンを添加することにより格子定数が小さくなり、電子のホッピング距離が減少するため電子導電率が増加すると推察される。また、ジルコニウムイオン濃度を20mol%以上添加すると、逆に添加することにつれ、抵抗率が大きくなったが、これは、ジルコニウムイオンの添加量が多くなると、電子がホッピングできるセリウムイオンの濃度が減るため、あるいは、析出する正方晶の量が増加するためと推察される。

【0018】

更に、ジルコニウムイオンを添加することにより出力の酸素分圧依存性が大きくなる。酸素分圧依存性が小さい原因は、電子導電率と酸素イオン導電率の差が小さいためである。ジルコニウムイオンを添加することにより、電子導電率が大きくなる結果、酸素イオン導電率との差が大きくなり、酸素センサとしての出力の酸素分圧依存性が大きくなる。

【0019】

【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

硝酸セリウム水溶液とオキシ硝酸ジルコニウム水溶液を所定の濃度で混合し、その混合水溶液を噴霧熱分解し、微粒子からなる粉末を得た。微粒子の平均粒径は、200 から 250 nm であった。得られた粉末と有機溶媒のビヒクルとを混合したペーストを酸化アルミニウム基板上にスクリーン印刷により印刷した。次に、空气中 500℃ で加熱し、引き続き、空气中 1200℃ で加熱し、厚膜を得た。

【0020】

スパッタ法により白金電極を設け、センサを作製した。酸素分圧を変えることのできる測定室にセンサを置き、上記白金電極間の電気抵抗率を直流二端子法により測定し、センサ特性を評価した。本実施例では、直流二端子で測定したが、測定する抵抗の大きさが比較的大きいため、直流四端子法で測定した抵抗率とはほぼ同じである。

【0021】

1200℃ で焼成後の厚膜の組織を走査電子顕微鏡により観察した結果を図 3 から図 5 に示す。図 3、4、5 は、それぞれ、ジルコニウムイオン濃度が 20、30、40 mol % の厚膜の走査電子顕微鏡写真を示す。ジルコニウムイオン濃度 20 mol % まではほぼおなじ組織で、粒径が 200 nm であり、非常に多孔質であった。ジルコニウムイオン濃度が 30、40 mol % では、細かい粒子が観察された。これは、後に示す正方晶に起因すると考えられる。焼成後の厚膜の X 線回折分析を行ったところ、ジルコニウムイオン濃度が、0.5 から 20 mol % までは立方晶の単相であったが、30 mol % 以上では立方晶と正方晶の二相混合であった。立方晶と正方晶の (111) 面のピーク角度と強度比 (I_t / I_c ここで I_t は I_c それぞれ立方晶と正方晶の (111) 面のピーク強度) を表 1 に示す。ジルコニウムイオン濃度が 0 から 20 mol % までは、立方晶の (111) 面の面角度は、単調に増加した。このことは、立方晶の格子定数が単調に減少していることを示す。ジルコニウムイオン濃度が 30 mol % 以上では、

立方晶と正方晶ともに角度は変化しないが、正方晶の強度比が添加量とともに増えた。このことは、正方晶の割合が増加していることを示す。

【0022】

【表1】

ジルコニウムイオン濃度(mol %)	立方晶 (111)	正方晶 (111)	
	角度 (2 θ /°)	角度 (2 θ /°)	強度比 I/I_0
0	28.52		
0.5	28.56		
1	28.58		
2	28.60		
5	28.64		
10	28.78		
20	28.84		
30	28.92	29.92	0.08
40	28.92	29.92	0.19
60	28.92	29.90	1.02

【0023】

次に、種々の温度における上記センサの酸素ガス検出部分の抵抗率を表2に示す。また、ジルコニウムイオンを添加していない試料（無添加試料：従来品）の抵抗率を ρ_0 とし、規格化した抵抗率 ρ/ρ_0 を表3に示す。測定雰囲気は、酸素分圧1atmであり、厚膜の大きさは、全ての試料で同じである。ジルコニウムイオンを0.5mol%添加することにより、600℃から800℃における抵抗率は、無添加の抵抗率の約50%まで減少した。20mol%までは、ジルコニウムイオンを添加するにつれ抵抗率は減少した。20mol%以上ではジルコニウムイオンを添加するにつれ抵抗率は増加した。ジルコニウムイオンを10～30mol%添加した酸素ガス検出部分の抵抗率は、無添加の抵抗率の約20%以下まで減少した。この添加濃度範囲において、800℃における抵抗率は20 Ω m以下であった。

【0024】

【表 2】

ジルコニ ウムイオ ン濃度 (mol%)	ρ (Ω m)				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
0	2560	530	121	28.6	7.02
0.5	1380	258	57.5	15.8	7.23
1	1040	205	53.8	17.6	6.69
2	1088	211	47.0	12.5	5.56
5	829	136	26.4	6.71	2.14
10	479	77.1	15.4	4.15	1.67
20	443	54.2	9.31	2.28	0.75
30	580	74.9	13.6	3.18	1.30
40	1130	175	31.4	7.39	2.09
50	1530	258	51.5	13.8	7.63
60	1250	335	91.9	40.0	15.3

【 0 0 2 5 】

【表 3】

ジルコニ ウムイオ ン濃度 (mol%)	ρ/ρ_0				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
0	1	1	1	1	1
0.5	0.536	0.486	0.472	0.551	1.029
1	0.405	0.387	0.441	0.617	0.953
2	0.424	0.398	0.386	0.437	0.793
5	0.323	0.257	0.216	0.235	0.305
10	0.187	0.145	0.126	0.145	0.237
20	0.173	0.102	0.076	0.080	0.107
30	0.226	0.141	0.112	0.111	0.185
40	0.439	0.33	0.257	0.259	0.297
50	0.595	0.486	0.423	0.481	1.086
60	0.488	0.632	0.754	1.400	2.173

【0026】

種々の温度における上記センサの酸素分圧依存性を表4に示す。ここで、 n は ρ が $P^{1/n}$ に比例するという関係式を満たす変数であり、この値が小さいほど酸素分圧依存性が大きいことを示す。5mol%添加すると600から1000℃の全ての温度において無添加試料より n は小さくなった。20から40mol%添加すると n は全ての温度において4～6の範囲であった。

【0027】

【表 4】

ジルコニウムイオン濃度 (mol%)	$n (\rho \propto P^{1/n})$				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
0	11.7	9.0	7.3	6.4	6.3
0.5	8.2	7.4	7.1	6.7	7.0
1	11.5	8.9	7.7	7.4	7.5
2	7.8	7.2	6.7	6.8	7.5
5	6.0	5.4	5.4	5.7	6.1
10	6.1	5.4	5.2	5.8	6.2
20	4.7	4.5	4.6	4.9	5.4
30	4.9	4.6	4.8	5.1	5.3
40	5.6	5.0	5.0	5.5	5.7
50	6.6	5.7	5.6	5.8	6.7
60	47.5	27.9	17.5	20.7	20.9

【0028】

種々の温度における上記センサの酸素分圧を 1 atm から 0.01 atm に切り替えたときの応答時間を表 5 に示す。ここで、応答時間は、酸素分圧を切り替える前の抵抗率を ρ_s 、切り替えた後抵抗率が安定したときの抵抗率を ρ_∞ とし、酸素分圧を切り替えた後、抵抗率が $0.9 (\rho_s - \rho_\infty)$ 変化するまでにかかる時間と定義した。600°C において、0.5 mol% 添加することにより応答時間は急激に減少し、5 mol% まで添加するにつれ応答時間は減少した。5 mol% 以上では添加しても応答時間に変化はなく、600°C では約 11 秒、700°C から 1000°C では約 5 秒であった。この評価で使用した装置では、センサ測定室のガスが入れ替わるのに必要な時間が 4 から 6 秒であるため、900°C、1000°C では無添加試料とジルコニウムイオンを添加した試料での応答時間の違いを検出することができなかった。したがって、温度が 800°C、900°C においては、別の実験装置により、応答時間の評価を行った。これを、後記する実施例 3 に示す。

【0029】

【表5】

ジルコニウムイオン濃度 (mol%)	応答時間, t_{90}/s				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
0	42	16	11	7	6
0.5	22	11	9	7	5
1	17	13	10	8	7
2	14	14	8	7	6
5	10	5	5	4	4
10	10	8	7	7	7
20	11	6	6	7	6
30	11	7	6	6	6
40	12	6	5	4	4
50	9	8	7	6	7
60	13	8	9	9	6

【0030】

以上の結果から、ジルコニウムイオン濃度が0.5から40mol%であると、応答時間、抵抗率、酸素分圧依存性が従来品（無添加の酸化セリウムを使った抵抗型酸素センサ）に比べて改善されたことが明らかとなった。また、ジルコニウムイオン濃度が5から40mol%である場合では、従来品と比べ抵抗率が小さく、応答時間が短く、酸素分圧依存性を示す因子 n が4～7の範囲であった。更に、ジルコニウムイオン濃度が10から30mol%の場合では、応答時間は600°Cでは約11秒、700°Cから1000°Cでは約5秒、800°Cにおける抵抗率は20Ωm以下、酸素分圧依存性を示す n が4～6の範囲であり、特に優れた特性を示した。

【0031】

実施例2

焼成温度を 1100℃に変更した以外は実施例 1 と同様にしてセンサを作製した。厚膜の組織を走査電子顕微鏡により観察したところ、平均粒径は、実施例 1 とほぼ同じであったが、粒子と粒子のつながったところであるネックの大きさは実施例 1 と比べて小さかった。表 6 に示されるように、ジルコニウムイオン濃度が 20 mol % の抵抗率は実施例 1 と比べてわずかに大きかったが、従来品よりは小さかった。酸素分圧依存性を示す n の値は 4 から 5.6 であり、実施例 1 と同様に、無添加の従来品と比べて酸素分圧依存性は改善された。応答時間も従来品と比べて改善された。したがって、焼成温度を変えても、酸化ジルコニウム添加の効果があることが確認できた。

【0032】

【表 6】

温度(℃)	$\rho/\Omega\text{m}$		$n \ (\rho \propto P^{1/n})$		t_{90}/s	
	20 mol %	0 mol %	20 mol %	0 mol %	20 mol %	0 mol %
600	666	5260	5.65	12.05	8.5	14.0
700	82.9	706	4.63	9.35	7.0	7.0
800	14.9	153	4.59	7.19	6.0	7.0
900	3.66	38.9	4.83	6.37	6.0	6.5
1000	1.17	11.1	5.35	5.88	6.0	7.0

【0033】

実施例 3

実施例 1 で使用したジルコニウムイオン濃度が 20 mol % の酸素センサと、ジルコニウムが無添加の酸素センサについて、高速応答評価装置により、応答時間を調べた。この高速応答評価装置は、センサ測定室の全圧を高速に変えることが可能であり、測定室の雰囲気として空気を使えば、全圧の 0.21 倍が酸素分圧であり、酸素分圧を高速に変化させることができる装置である。また、酸素分圧が変化するのに必要な時間は 20 ms 以下であり、非常に高速に酸素分圧を変化することが可能である。この実験例では、測定室の雰囲気を空気とし、全圧を

3 atmから1 atmに変化させ、次に、1 atmから3 atmに変えた。すなわち、酸素分圧の変化では、0.6 atmから0.2 atm、また、0.2 atmから0.6 atmへの変化であった。800℃、900℃において、センサの応答時間（実施例1と同じ定義）を評価した。その結果を表7に示す。いずれの温度においても、また、いずれの酸素分圧の変化においても、ジルコニウムイオンを添加したセンサの応答時間は、無添加のセンサよりも短く、800℃、900℃においても、ジルコニウムイオンを添加することにより応答時間は大きく改善された。

【0034】

【表7】

温度	応答時間 (t_0 /ms)			
	ジルコニウムイオン濃度: 0mol%		ジルコニウムイオン濃度: 20mol%	
	0.6atm→0.2atm	0.2atm→0.6atm	0.6atm→0.2atm	0.2atm→0.6atm
800℃	178	124	132	80
900℃	37	22	29	13

【0035】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、酸素ガス検出部分が酸化物半導体からなる抵抗型酸素センサにおいて、酸化物半導体が、セリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物であり、かつ、ジルコニウムイオン濃度が、0.5～40mol%であることを特徴とするものであり、本発明により、1) 改善された性能を有する抵抗型酸素センサを提供できる、2) 上記センサの応答時間を顕著に短縮することができる、3) 併せて、酸素ガス検出部分の抵抗率を小さくでき、かつ、酸素分圧依存性を大きくすることができる、4) 上記センサを含む酸素センサ装置及び空燃比制御システムを提供できる、という格別の効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の抵抗型酸素センサの構造を示す外観図である。

【図 2】

本発明の抵抗型酸素センサを含む酸素センサ装置の動作を示す回路図である。

【図 3】

ジルコニウムイオン濃度が 2 0 m o l % の酸素ガス検出部分の厚膜の走査電子顕微鏡写真を示す。

【図 4】

ジルコニウムイオン濃度が 3 0 m o l % の酸素ガス検出部分の厚膜の走査電子顕微鏡写真を示す。

【図 5】

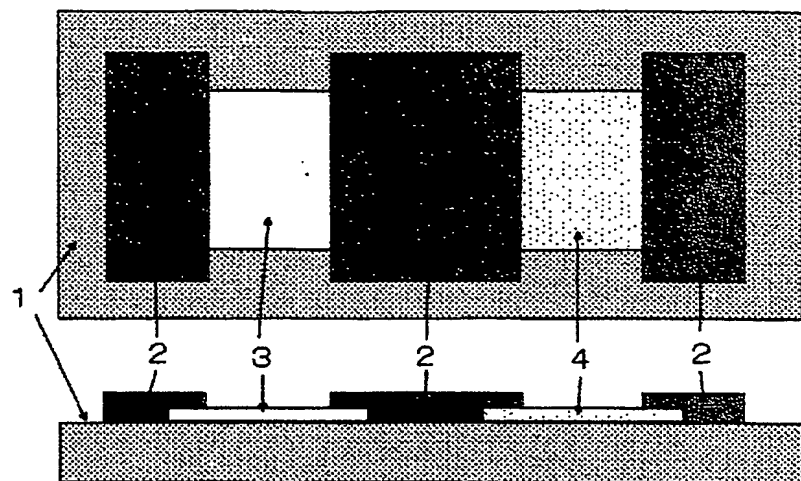
ジルコニウムイオン濃度が 4 0 m o l % の酸素ガス検出部分の厚膜の走査電子顕微鏡写真を示す。

【書類名】

図面

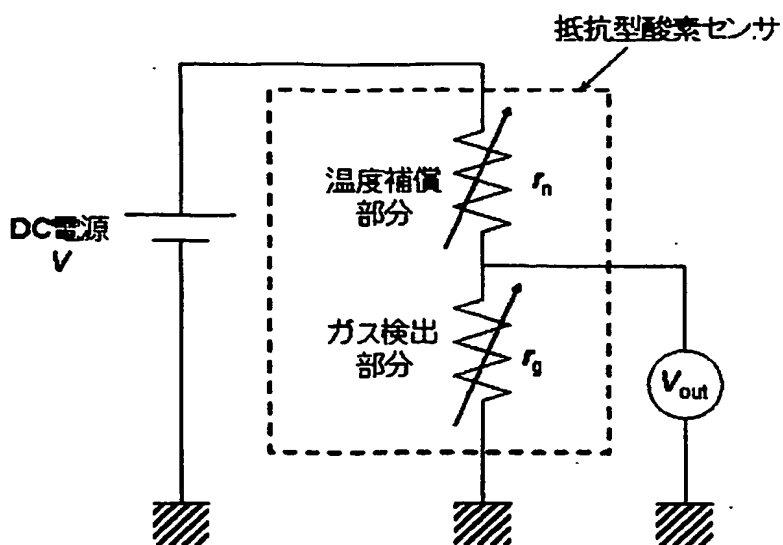
BEST AVAILABLE COPY

【図 1】



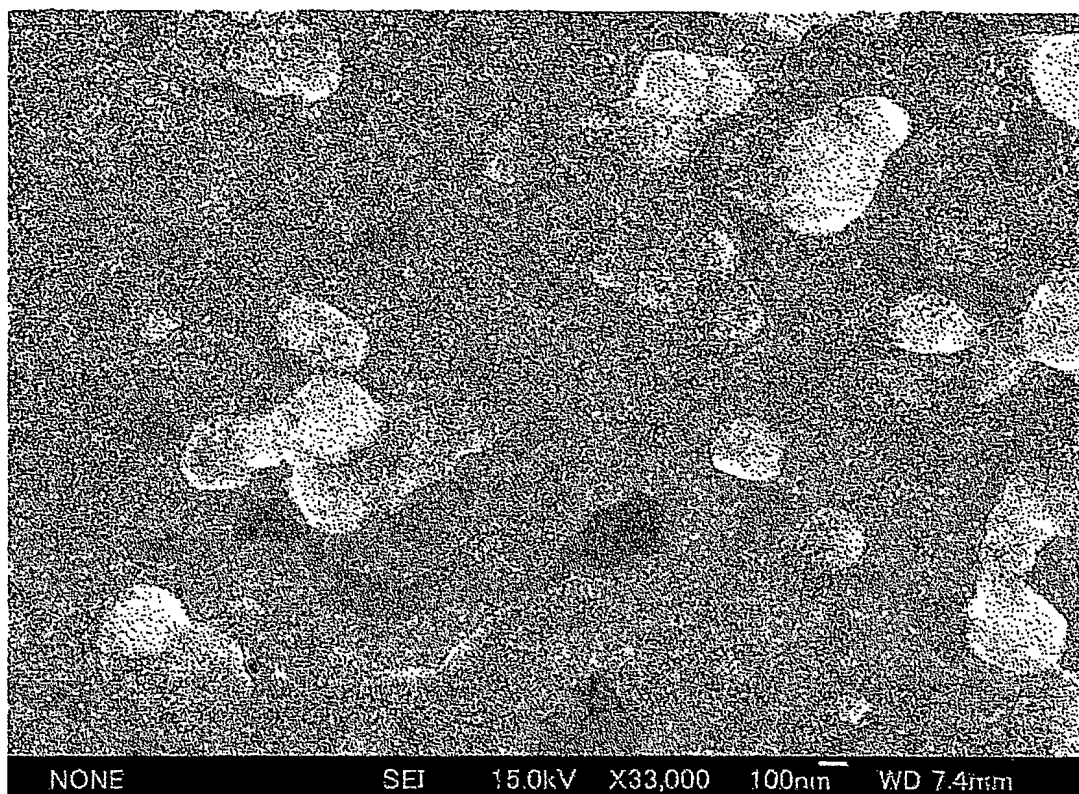
- 1...基板
- 2...電極
- 3...酸素ガス検出部分(酸化物半導体)
- 4...温度補償部分

【図 2】



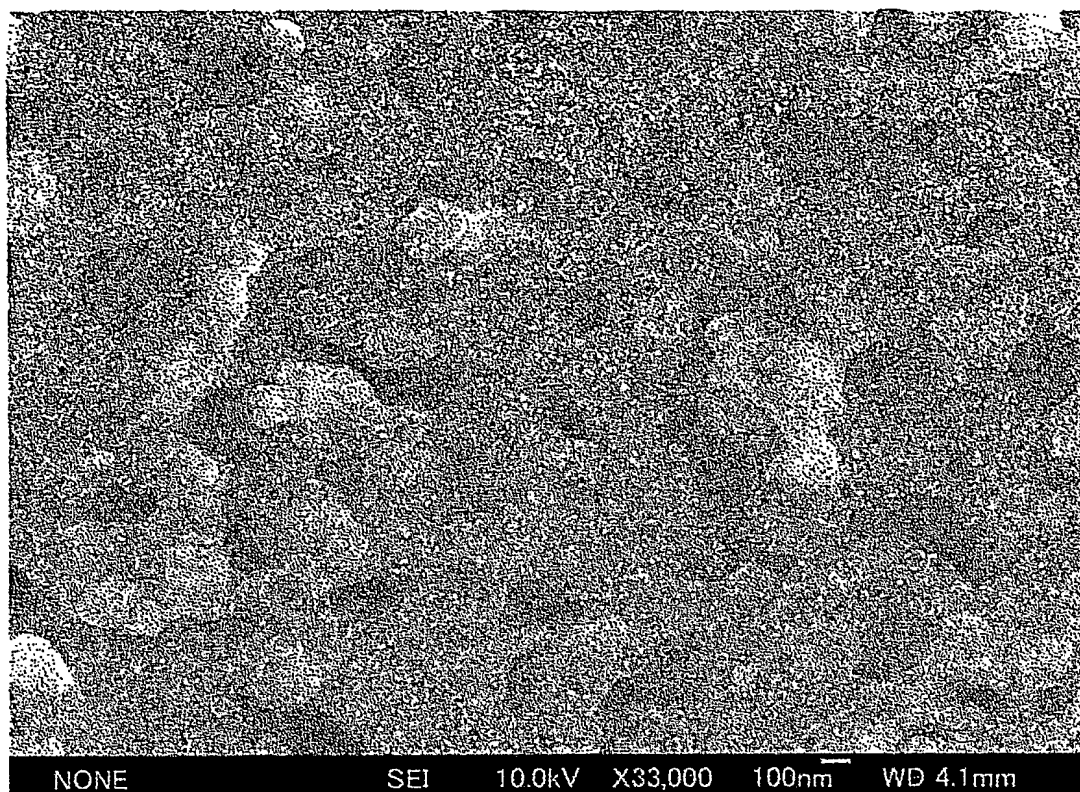
【図 3】

BEST AVAILABLE COPY



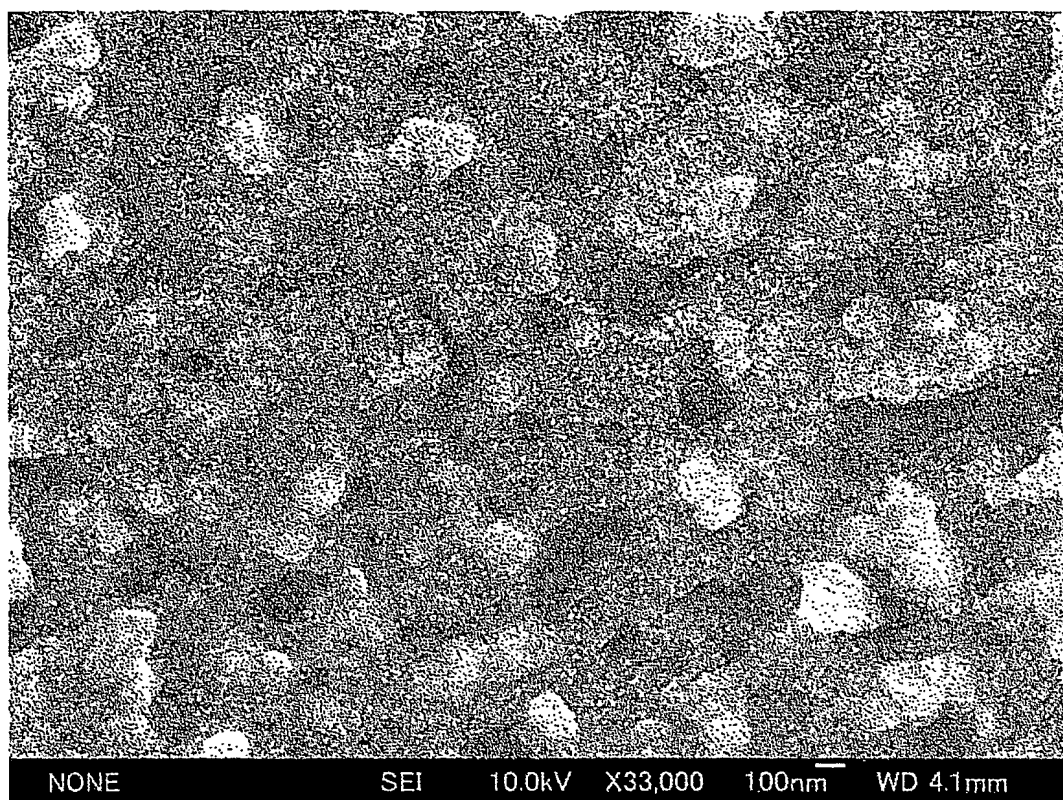
【図 4】

BEST AVAILABLE COPY



【図 5】

BEST AVAILABLE COPY



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 主に自動車等の排ガスの酸素ガス分圧を測定するために使用される抵抗型酸素センサであって、酸素分圧変化に対する出力の応答時間が短く、かつ、酸化物半導体の抵抗率が小さく、更に、出力の酸素分圧依存性が大きい、抵抗型酸素センサを提供する。

【解決手段】 酸素ガス検出部分が酸化物半導体からなる抵抗型酸素センサにおいて、酸化物半導体が、セリウムイオンとジルコニウムイオンを含む酸化物であり、セリウムイオンとジルコニウムイオンの物質量の和に対するジルコニウムイオンの物質量の割合が0.5～40mol%、より好ましくは5～40mol%であることを特徴とする抵抗型酸素センサ。

【選択図】 なし

特願 2002-335912

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所